



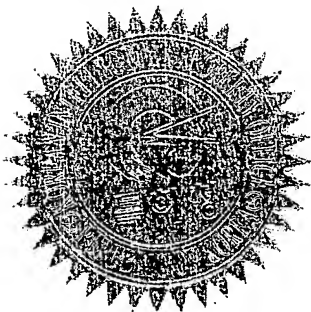
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 특허출원 2001년 제 23541 호
Application Number PATENT-2001-0023541

출원 년 월 일 : 2001년 04월 30일
Date of Application APR 30, 2001

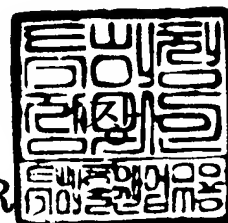
출원인 : 한국과학기술원
Applicant(s) Korea Advanced Institute of Science and Technology



2001 년 09 월 05 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2001.04.30
【발명의 명칭】	탄소 분자체 및 그의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	Carbon Molecular Sieve and Process for Preparing the Same
【출원인】	
【명칭】	한국과학기술원
【출원인코드】	3-1998-098866-1
【대리인】	
【성명】	이한영
【대리인코드】	9-1998-000375-1
【포괄위임등록번호】	1999-020229-3
【발명자】	
【성명의 국문표기】	유룡
【성명의 영문표기】	RY00,Ryong
【주민등록번호】	550901-1228519
【우편번호】	305-707
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 삼성한울아파트 103-1304
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	주상훈
【성명의 영문표기】	J00,Sang Hoon
【주민등록번호】	761206-1530353
【우편번호】	142-769
【주소】	서울특별시 강북구 번3동 동문아파트 101-1003
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최성재
【성명의 영문표기】	CH01,Seong Jae
【주민등록번호】	740103-1055323

【우편번호】 158-811
【주소】 서울특별시 양천구 목3동 602-5
【국적】 KR
【공지예외적용대상증명서류의 내용】
【공개형태】 간행물 발표
【공개일자】 2000.11.01
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이한영 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 8 면 8,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 7 항 333,000 원
【합계】 370,000 원
【감면사유】 정부출연연구기관
【감면후 수수료】 185,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 신규성(출원시의 특허)규정을 적용받기 위한 증명서류_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 실리카 계열의 중형다공성 분자체의 기공 내부에 균일한 직경의 탄소 나노선 혹은 탄소 나노튜브를 형성시켜서 제조된 탄소 분자체 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 탄소 분자체의 제조방법은 주형으로 사용된 실리카 중형다공성 분자체의 기공내에 탄수화물 수용액과 산의 혼합물 또는 탄소고 분자의 전구체를 흡착시키고, 건조 및 중합시키는 공정; 전기 기공내에 중합된 물질을 포함하는 중형다공성 분자체를 진공 또는 무산소하에 400 내지 1400℃로 가열하여, 기공내의 물질을 열분해시키는 공정; 및, 가열된 중형다공성 분자체를 불소산 또는 수산화나트륨 수용액과 반응시켜, 주형부분을 제거하고, 탄소 분자체를 수득하는 공정을 포함한다. 본 발명의 탄소 분자체는 수소흡착효과와 환원 반응에 대한 활성도가 우수하므로, 유기물들의 흡착제, 센서, 전극물질, 연료전지 및 수소저장 물질 등의 개발에 널리 활용될 수 있을 것이다.

【대표도】

도 1

【색인어】

탄소 분자체, 실리카 중형다공성 분자체

【명세서】

【발명의 명칭】

탄소 분자체 및 그의 제조방법{Carbon Molecular Sieve and Process for Preparing the Same}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 CMK-3의 구조를 나타내는 전자현미경 사진이다.

도 2는 SBA-15와 CMK-3의 X-선 회절 분석 형태를 나타내는 그래프이다.

도 3은 CMK-3의 질소 흡착 등온선을 나타내는 그래프이고, 삽입도는 질소 흡착 등온선으로부터 크룩-자로니엑-사야리(Kruk-Jaroniec-Sayari) 방법으로 구한 CMK-3의 기공 크기 분포도이다.

도 4는 각 용액으로 제조된 CMK-3의 X-선 회절 분석을 나타내는 그래프이다.

도 5a는 혼합 계면활성제의 혼합비에 따른 육방형 중형다공성 실리카분자체의 X-선 회절 분석을 나타내는 그래프이다.

도 5b는 전기 육방형 중형다공성 실리카분자체를 주형으로 이용하여 제조된 CMK-3의 X-선 회절 분석을 나타내는 그래프이다.

도 6은 아세틸렌을 이용하여 제조된 CMK-3의 X-선 회절 형태를 나타내는 그래프이다.

도 7은 CMK-5의 구조를 나타내는 전자현미경 사진이다.

도 8은 SBA-15와 CMK-5의 X-선 회절 분석 형태를 나타내는 그래프이다.

도 9는 CMK-5의 질소 흡착 등온선을 나타내는 그래프이고, 삼입도는 질소 흡착 등온선으로부터 크룩-자로니엑-사야리 방법으로 구한 CMK-5의 기공 크기 분포도이다.

도 10은 변화된 퓨퓨릴 알콜량으로 제조된 CMK-5의 X-선 회절 분석 형태를 나타내는 그래프이다.

도 11은 변화된 퓨퓨릴 알콜의 중합온도에 의하여 제조된 CMK-5의 X-선 회절 분석 형태를 나타내는 그래프이다.

도 12는 CMK-5와 활성탄에 담지된 백금의 함량에 따른 백금 촉매의 환원 반응에 대한 활성도의 변화를 나타내는 그래프이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<14> 본 발명은 탄소 분자체 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 좀 더 구체적으로, 본 발명은 실리카 계열의 중형다공성 분자체의 기공 내부에 균일한 직경의 탄소 나노선 혹은 탄소 나노튜브를 형성시켜서 제조된 탄소 분자체 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

<15> 다공성 물질 중 제올라이트와 같이 균일한 크기의 기공이 입체적으로 정렬된 물질을 분자체라고 정의하며, 이러한 분자체들은 균일한 기공 크기로 인하여

특정 크기의 분자들에 대한 선택성을 나타내므로, 이러한 선택성을 이용한 촉매나 촉매 담체 또는 흡착제 등으로 많이 응용되고 있다. 현재, 제올라이트 등의 금속 산화물 계열의 분자체 물질에 비하여, 높은 열안정성과 수열안정성, 내화학적 및 친유기성 등 여러 가지 장점을 가지고 있는 탄소분자체에 관한 연구가 활발히 수행되고 있다. 그러나, 지금까지 발표된 탄소 분자체들은 활성탄에 비하여, 비교적 균일한 크기로 분포된 기공을 가졌음에도 불구하고, 기공크기가 대부분 0.5nm 이하로 작고, 기공이 불규칙적으로 배열되어 있어, 작은 분자들의 흡착이나 분리 등에만 한정적으로 사용되어 왔다.

<16> 최근 중형다공성 실리카 분자체 MCM-48 물질을 주형으로 사용하여 균일한 크기의 기공과 구조규칙성을 가지는 탄소분자체를 합성할 수 있다는 사실이 발표되었다. 전기 합성된 구조규칙성 탄소분자체는 구조의 규칙성과 기공 크기의 균일성을 가진 진정한 의미의 탄소분자체로 학계에 큰 관심을 불러 일으켰다. 이러한 탄소 분자체의 합성은 삼차원 기공배열을 가진 중형다공성 분자체 MCM-48을 주형으로 사용하고, 새로운 촉매 탄화 공정을 이용하였기에 현실화될 수 있었다. 이후, 활발한 연구를 통하여 여러 중형다공성 분자체 MSU-1, SBA-1 및 나노실리카 공을 주형으로 사용하여 합성한 다양한 구조의 탄소 분자체 물질들이 발표되었으며, 이 물질들을 촉매 담지체, 유기물 흡착제, 센서, 전극물질 및 수소저장물질 등으로 응용하려는 기초 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 수소를 높은 효율로 저장할 수 있다면, 수소를 이용한 전지 및 기타분야에 대한 파급효과가 지대할 것으로 기대되고 있으나, 아직까지는 수소를 효율적으로 저장할 수 있는 탄소분자체가 보고되지 않고 있는 실정이다.

<17> 따라서, 수소를 효율적으로 저장할 수 있는 탄소분자체를 개발하여야 할 필요성이 끊임없이 대두되었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<18> 이에, 본 발명자들은 수소를 효율적으로 저장할 수 있는 탄소분자체를 개발하고자 예의 연구노력한 결과, 탄소 분자체의 기공구조가 일차원으로 이루어져 있거나 탄소나노튜브들이 다발로 서로 연결되어 있는 구조를 가질 경우, 수소저장물질로의 응용성이 더욱 높아질 수 있음에 착안하여, 일차원 기공구조를 가지는 육방 구조의 중형다공성 분자체를 주형으로 사용하고, 실리카 계열의 중형다공성 분자체의 기공 내부에 균일한 직경의 탄소 나노선 혹은 탄소 나노튜브를 형성시킬 경우, 균일한 크기의 탄소나노선 혹은 탄소 나노튜브를 육방형으로 정렬시킨 탄소 분자체를 제조할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

<19> 결국, 본 발명의 주된 목적은 탄소 분자체의 제조방법을 제공하는 것이다.

<20> 본 발명의 다른 목적은 전기 방법으로 제조된 탄소 분자체를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<21> 본 발명의 탄소 분자체의 제조방법은 주형으로 사용된 실리카 중형다공성 분자체의 기공내에 탄수화물 수용액과 산의 혼합물 또는 탄소고분자의 전구체를

흡착시키고, 건조 및 중합시키는 공정; 전기 기공내에 중합된 물질을 포함하는 중형다공성 분자체를 진공 또는 무산소하에 400 내지 1400℃로 가열하여, 기공내의 물질을 열분해시키는 공정; 및, 가열된 중형다공성 분자체를 불소산 또는 수산화나트륨 수용액과 반응시켜, 주형부분을 제거하고, 탄소 분자체를 수득하는 공정을 포함한다.

<22> 이하, 본 발명의 탄소 분자체의 제조방법을 공정별로 나누어 구체적으로 설명하기로 한다.

<23> 제 1공정: 출발물질의 중합

<24> 주형으로 사용된 실리카 중형다공성 분자체의 기공내에 탄수화물 수용액과 산의 혼합물 또는 탄소고분자의 전구체를 흡착시키고, 건조 및 중합시킨다: 이때, 실리카 중형다공성 분자체 물질로는 일차원 기공들이 미세세공 등으로 서로 연결된 구조를 가지는 분자체 물질로서 특별히 제한되는 것은 아니나, SBA-15, SBA-3 등을 사용함이 바람직하고, 탄수화물로는 수용성의 단당류, 이당류, 다당류 등을 사용함이 바람직하며, 좀 더 바람직하게는 수크로스, 크실로스, 글루코스 등을 사용한다. 또한, 산으로는 탄수화물이나 고분자의 전구체들을 축합 또는 중합시킬 수 있는 황산, 염산, 질산, 술폰산 또는 그들의 유도체를 사용할 수 있고, 탄소고분자의 전구체로는 퓨퓨릴 알콜(furfuryl alcohol), 아닐린

(aniline), 아세틸렌(acetylene), 프로필렌(propylene) 등을 사용함이 바람직하다. 아울러, 사용된 탄소화합물의 종류와 양에 따라, 동일공정을 수회 반복할 수도 있다.

<25> 제 2공정: 열분해

<26> 전기 기공내에 중합된 물질을 포함하는 중형다공성 분자체를 진공 또는 무산소하에 400 내지 1400℃로 가열하여, 기공내의 물질을 열분해시킨다: 이때, 기공내에 중합된 탄소화합물은 열분해되어, 탄소외의 성분은 거의 소멸하게 된다.

<27> 제 3공정: 주형의 제거

<28> 가열된 중형다공성 분자체를 불소산 또는 수산화나트륨 수용액과 반응시켜, 주형부분을 제거하고, 탄소 분자체를 수득한다: 이때, 중형다공성 분자체의 종류에 따라, 주형부분의 제거공정을 수회 반복하거나, 불소산 또는 수산화나트륨 수용액에 에탄올을 첨가하여 반응시킬 수도 있다.

<29> 전기 방법으로 제조된 탄소 분자체는 균일한 직경의 탄소나노선 또는 탄소나노튜브가 육방형으로 배열된 구조를 가지는 물질로서, SBA-15 및 이와 유사한 육방 구조를 가지는 중형다공성 실리카 분자체를 주형으로 사용하고 산 촉매 하

에서 수크로스, 아세틸렌, 퓨퓨릴 알콜 등을 사용하여 제조한 막대 형태의 탄소 분자체를 'CMK-3'로 명명하고, 알미늄을 넣어 제조한 중형다공성 분자체를 주형으로 사용하여 퓨퓨릴 알콜을 축합시켜 제조한 튜브 형태의 탄소 분자체를 'CMK-5'라고 명명하였다.

<30> CMK-3 및 CMK-5 물질은 촉매활성을 갖는 물질들의 담지체로 사용될 수 있으며, 유기물들의 흡착제, 센서, 전극물질, 연료전지 및 수소저장 물질 등으로 응용되어, 연료 전지 등에 유용할 것으로 예상된다. 실제로 연료 전지의 공기극에서 일어나는 반응인 산소의 환원 반응에서 백금이 담지된 CMK-5 물질은 실제 연료전지 전극물질 Vulcan XC-72 탄소에 비해 약 10배 이상 높은 활성을 나타냄을 확인하였다. 그 외에도 백금이 담지된 CMK-5 물질에 메탄올 또는 에탄올을 가하였을 때 불꽃을 내며 격렬하게 산화반응하는 것을 관찰할 수 있었다. 이 현상으로 미루어 볼 때, CMK-5에 백금을 담지시킨 백금 촉매는 메탄올과 에탄올 연료전지에 적용하여도 높은 활성을 나타낼 것으로 기대된다.

<31> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

<32> 실시예 1: CMK-3의 제조

<33> 0.5g의 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (Pluronic P123, BASF)와 10mL의 1.6M 염산 수용액을 혼합하고, 35℃로 예열한 다음, 1.1g의 테트라에틸오르토실리케이트 (tetraethylorthosilicate, TEOS, 98%, Acros) 를 가하고, 5분간 교반시켰다. 이어, 35℃에서 12시간 동안 반응시키고, 100℃에서 6시간 동안 반응시킨 다음, 침전물을 여과하고 100℃에서 건조시켜, 중형기공성 분자체인 SBA-15를 제조하였다(참조: Zhao et al., Science, 279:548, 1998).

<34> SBA-15를 20%(w/w) 수크로스 수용액 5.3g과 황산 0.08mL이 혼합된 용액에 첨가하고, 140℃로 서서히 가열하여 건조 및 중합시킨 다음, 200℃에서 진공으로 처리하여 기공 내에 흡착된 미반응한 황산과 물들을 제거하고, 900℃에서 열분해시켰다. 이어, 주형으로 사용한 SBA-15를 10%(w/w) 불소산 수용액으로 제거하여 탄소 분자체인 CMK-3를 제조하였다(참조: 도 1. 도 2). 도 1은 CMK-3의 전자현미경 사진이고, 도 2는 SBA-15와 CMK-3의 X-선 회절 분석 형태를 나타내는 그래프이다. 도 1에서 보듯이, 탄소로 이루어진 나노선들이 육방형으로 균일하게 잘 연결되어 있고, CMK-3이 주형으로 사용한 SBA-15의 구조를 완벽하게 유지하고 있음을 알 수 있었다. 또한, 도 2에서 보듯이, SBA-15와 SBA-15를 주형으로 사용한 CMK-3의 X-선 회절 분석 형태는 육방형 구조에 해당되는 회절 피크들이 동일한 형태로 나타나므로, CMK-3이 주형으로 사용한 SBA-15의 구조를 완벽하게 유지하고 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 제조된 CMK-3의 기공분포를 알아보기 위하여, CMK-3의 질소 흡착-탈착실험을 수행하였다(참조: 도 3). 도 3은 CMK-3

의 질소 흡착 등온선을 나타내는 그래프이고, 삽입도는 질소 흡착 등온선으로부터 크룩-자로니엑-사야리(Kruk-Jaroniec-Sayari) 방법으로 구한 CMK-3의 기공 크기 분포도이다. 도 3에서 보듯이, CMK-3는 직경이 4.0nm인 일정한 크기의 메조포어를 가지며, BET(Brunauer-Emmett-Teller) 흡착 면적이 $1,520\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 기공 부피가 1.3cm^3 인 등 다공성 분자체로서의 특성을 가지고 있음을 알 수 있었다.

<35> 실시예 2: 수크로스 양의 변화에 따른 CMK-3의 제조

<36> 열분해 전에, 15.8%(w/w) 수크로스 수용액 4.8g과 황산 0.04ml이 혼합된 용액, 20%(w/w) 수크로스 수용액 5.0g과 황산 0.06ml이 혼합된 용액 또는 20%(w/w) 수크로스 수용액 5.3g과 황산 0.04ml이 혼합된 용액으로 다시한번 처리한 후, 건조 및 중합시키는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 CMK-3을 제조하고, 이들의 X-선 회절 분석을 수행하였다(참조: 도 4). 도 4는 각 용액으로 제조된 CMK-3의 X-선 회절 분석을 나타내는 그래프로써, 그래프에 기재된 수치는 각 용액에 함유된 수크로스 수용액의 양을 나타낸다. 도 4에서 보듯이, 수크로스의 첨가량에 따라 X-선 회절양상이 변화함을 알 수 있었다.

<37> 실시예 3: 혼합 계면활성제로부터 제조한 육방형 중형다공성 실리카 물질들을 주형으로 사용한 CMK-3의 제조

<38> 브롬화헥사데실트리메틸암모늄(HTABr, Acros, 99%), $C_{16}H_{33}(OC_2H_5)_2$ (Brij 52, Aldrich) 및 $C_{16}H_{33}(OC_2H_5)_{10}$ (Brij 56, Aldrich)의 혼합 계면활성제와 염산의 혼합물을 35℃로 예열한 다음, 14.29g의 Ludox HS40(콜로이드 실리카, Du Pont, U.S.A.)에 100g의 1M 수산화 나트륨 수용액을 혼합하여, 80℃에서 2시간 동안 가열시킨 용액을 첨가하고, 5분 동안 혼합하였다. 그런 다음, 35℃에서 12시간 동안 반응시키고, 100℃에서 12시간 동안 반응시킨 후, 침전물을 여과하고 100℃에서 건조시켜서, 육방형 중형다공성 실리카분자체를 제조하였다(참조: Kim and Stucky, Chem. Commun., p1159, 2000). 이때, 혼합 계면활성제의 혼합비는 HTABr: $C_{16}H_{33}(OC_2H_5)_2$: $C_{16}H_{33}(OC_2H_5)_{10}$ 가 각각 0:0.14:0.86, 0.33:0.09:0.57, 0.66:0.05:0.29 또는 1:0:0(w/w/w)이고, 이들에 대한 각각의 육방형 중형다공성 실리카분자체를 제조하였다.

<39> 전기 각 육방형 중형다공성 실리카분자체 1g을 0.08mL의 황산이 첨가된 20%(w/w) 수크로스 수용액 5.3g에 첨가하고, 140℃로 서서히 가열하여 건조 및 중합시킨 다음, 200℃에서 진공으로 처리하여 기공 내에 흡착된 미반응한 황산과 물들을 제거하고, 0.04mL의 황산이 첨가된 15.8%(w/w) 수크로스 수용액 4.8g에 첨가한 후, 동일한 방법으로 건조 및 중합시키고, 진공하에서 900℃로 열분해시켰다. 이어, 육방형 중형다공성 실리카분자체를 10%(w/w) 불소산 수용액으로 제거하여, CMK-3을 제조하고, 육방형 중형다공성 실리카분자체와 CMK-3의 X-선 회절 분석을 수행하였다(참조: 도 5a, 도 5b). 도 5a는 혼합 계면활성제의 혼합비에 따른 육방형 중형다공성 실리카분자체의 X-선 회절 분석을 나타내는 그래프이고, 도 5b는 전기 육방형 중형다공성 실리카분자체를 주형으로 이용하여 제조된

CMK-3의 X-선 회절 분석을 나타내는 그래프로서, 도면에 표시된 수치는 혼합 계면활성제의 혼합비이다. 도 5a 및 도 5b에서 보듯이, 혼합 계면활성제의 혼합비를 달리하면, CMK-3는 육방형 중형다공성 실리카분자체와 동일한 형태를 유지하면서도, 기공의 크기를 변화시킬 수 있음을 알 수 있었다.

<40> 실시예 4: 아세틸렌을 이용한 CMK-3의 제조

<41> 실시예 1에서 제조된 SBA-15를 염화알루미늄(AlCl_3) 무수물이 무수 에탄올에 용해된 용액에 첨가한 다음, 1시간 동안 상온에서 교반하고, 여과하며, 무수 에탄올로 깨끗이 세척하고, 140°C 에서 건조시키며, 건조된 시료를 공기 중에서 550°C 로 5시간 소성처리하여, 알루미늄이 결합된 SBA-15인 AlSBA-15를 제조하였다(참조: Ryoo et al., Chem. Commun., p2225, 1997).

<42> 전기 AlSBA-15 1g 을 400°C 에서 진공 처리한 후, 800°C 에서 아세틸렌 가스를 30분간 흘려주며 흡착시키는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 CMK-3를 제조하였다(참조: 도 6). 도 6은 아세틸렌을 이용하여 제조된 CMK-3의 X-선 회절 형태를 나타내는 그래프로서, 실시예 1 내지 3에서 제조된 CMK-3의 X-선 회절 형태와는 일부 상이하지만, 전체적으로 유사한 양상을 나타냄을 알 수 있었다.

<43> 실시예 5: CMK-5의 제조

<44> 전기 실시예 4에서 제조된 AISBA-15를 진공 처리한 후, 질소 분위기 하에서 AISBA-15 시료 1g 당 1g의 퓨퓨릴 알콜을 가하고, 퓨퓨릴 알콜이 균일하게 흡착 되도록 감압하에서 40℃로 3시간 가열하였다. 이어, 80℃로 12시간 동안 중합한 후, 진공하에서 900℃로 가열하여 열분해시키고, 주형으로 사용한 AISBA-15를 10%(w/w) 불소산 수용액으로 제거하여 CMK-5를 제조하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 기공분포를 알아보았다(참조: 도 7, 도 8, 도 9). 도 7은 CMK-5의 전자 현미경 사진으로, CMK-3와는 달리 SBA-15의 기공에 해당되는 곳에 탄소가 다 차지 않고 튜브로 형성되어 있음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 SBA-15의 골격 표면에 담지된 알루미늄이 산점으로 작용하여 퓨퓨릴 알콜을 표면에서부터 축합 반응시켰기 때문으로 추측된다. 도 8은 SBA-15와 CMK-5의 X-선 회절 분석 형태를 나타내는 그래프로서, (100)의 피크의 세기가 대단히 작은 특징이 나타남을 알 수 있었다. 도 9는 CMK-5의 질소 흡착 등온선을 나타내는 그래프이고, 삼입도는 질소 흡착 등온선으로부터 크룩-자로니엑-사야리 방법으로 구한 CMK-5의 기공 크기 분포도이다. 도 9에서 보듯이, CMK-5는 직경이 4.2 nm와 6.0 nm인 두 종류의 메조포어를 가지고, BET 흡착면적이 2,050m²/g이며, 기공부피가 2.1cm³인 등 다공성 분자체의 특성을 나타내므로, CMK-5는 서로 다른 크기의 두 가지의 메조포어를 포함하고 있는 최초의 탄소 분자체 물질임을 알 수 있었다.

<45> 실시예 6: 퓨퓨릴 알콜량의 변화에 따른 CMK-5의 제조

<46> 퓨퓨릴 알콜의 첨가량이 1.0g, 1.2g 또는 2.0g인 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 CMK-5를 제조하였다(참조: 도 10). 도 10은 변화된 퓨퓨릴 알콜량으로 제조된 CMK-5의 X-선 회절 분석 형태를 나타내는 그래프로서, 도면에 표시된 수치는 퓨퓨릴 알콜의 첨가량이다. 도 10에서 보듯이, 퓨퓨릴 알콜의 첨가량에 따라, 제조된 CMK-5의 직경은 변화하지만, 근본적인 구조는 변화하지 않음을 알 수 있었다.

<47> 실시예 7: 퓨퓨릴 알콜의 중합온도의 변화에 따른 CMK-5의 제조

<48> 퓨퓨릴 알콜의 중합온도가 45, 60 또는 80℃인 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 각각의 CMK-5를 제조하였다(참조: 도 11). 도 11은 변화된 퓨퓨릴 알콜의 중합온도에 의하여 제조된 CMK-5의 X-선 회절 분석 형태를 나타내는 그래프로서, 도면에 표시된 수치는 퓨퓨릴 알콜의 중합온도이다. 도 11에서 보듯이, 퓨퓨릴 알콜의 중합온도에 따라, 제조된 CMK-5의 직경은 변화하지만, 근본적인 구조는 변화하지 않음을 알 수 있었다.

<49> 실시예 8: CMK-5의 수소흡착효과

<50> CMK-5의 수소흡착 성능을 평가하기 위하여, 활성탄(Vulcan XC-72)과 전기 실시예 5에서 제조된 CMK-5에 헥사클로로백금산 육수화물($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 아세톤에 용해시켜 제조한 용액을 함침시킨 후, 60℃에서 충분히 건조하여 아세톤을 완전히 제거하였다. 이어, 300℃에서 2시간 동안 수소를 흘려주며 백금으로 환원한 후, 300℃에서 1 시간동안 진공처리하여 흡착된 수소를 제거하고, 백금이 50%(w/w)의 담지량으로 담지된 각각의 백금 촉매를 제조하였다. 이어, 전기 백금 촉매에 흡착된 수소원자의 수를 측정하였다(참조: 표 1).

<51> 【표 1】

각 백금 클러스터의 수소 흡착 결과	
시료	백금 당 흡착된 수소원자 수
CMK-5	0.5
활성탄	0.2

<52> 상기 표 1에서 보듯이, CMK-5의 경우, 백금 한 원자당 평균 0.5개 이상의 수소 원자를 흡착할 수 있음을 알 수 있었다. 현재 연료전지의 전극물질로 사용되고 있는 활성탄(Vulcan XC-72)에 동일한 양의 백금을 담지시킨 백금 클러스터에 대한 수소흡착 결과와 비교해 보면, CMK-5에 백금 클러스터들이 활성탄(Vulcan XC-72)에 비하여 약 2.5배 잘 분산되어 형성되었음을 알 수 있었다.

<53> 실시예 9: 백금 촉매의 환원 반응에 대한 활성측정

<54> CMK-5 또는 활성탄(Vulcan XC-72)에 대한 백금의 담지량이 16.7%, 33.3% 또는 50%(w/w)인 것을 제외하고는, 전기 실시예 8과 동일한 방법으로 제조된 각 백금 촉매(Pt/CMK-5)와 나피온(nafion)의 혼합물을 수용액에서 음파분쇄하여 액적으로 제조하고, 액적을 유리질탄소 재질의 회전 디스크 전극위에 적가한 후, 70℃에서 건조하여 균일하게 필름을 코팅시켜, 각각의 회전 디스크 전극을 제조하였다. 전기 회전 디스크 전극을 상온에서 산소로 충전된 HClO_4 전해질하에, 10,000rpm의 속도로 회전시키고, 900mV에서의 전류값을 측정하여, 백금 촉매의 환원 반응에 대한 활성도를 나타내었다(참조: 도 12, 표 2). 도 12는 CMK-5와 활성탄에 담지된 백금의 함량에 따른 백금 촉매의 환원 반응에 대한 활성도의 변화를 나타내는 그래프로서, (○)는 활성탄(Vulcan XC-72)을 나타내고 (●)는 CMK-5를 나타낸다. 도 12에서 보듯이, CMK-5를 사용한 경우는 담지량에 따라 기록이 있으나, 활성탄(Vulcan XC-72)을 사용한 경우보다, 우수한 활성도를 나타낼 수 있었다.

<55> 이러한 CMK-5의 우수성을 활성탄(Vulcan XC-72)에 대하여 상대적으로 표시하였다(참조: 표 2).

<56> 【표 2】

백금 촉매의 상대활성도

백금 함량(% , w/w)	CMK-5의 Vulcan XC-72에 대한 상대 활성도
16.7	2.7
33.3	13.7
50	10.8

<57> 상기 표 2에서 보듯이, 본 발명의 CMK-5를 이용한 백금 촉매가 종래에 사용된 황성탄(Vulcan XC-72)을 이용한 백금 촉매보다 우수함을 알 수 있었다. 따라서, CMK-5에 백금을 담지시킨 백금 촉매는 메탄올과 에탄올 연료전지에 적용하여도 높은 활성을 나타낼 것으로 기대된다.

【발명의 효과】

<58> 이상에서 상세히 설명하고 입증하였듯이, 본 발명은 실리카 계열의 중형다공성 분자체의 기공 내부에 균일한 직경의 탄소 나노선 혹은 탄소 나노튜브를 형성시켜서 제조된 탄소 분자체 및 그의 제조방법을 제공한다. 본 발명의 탄소 분자체는 주형으로 사용된 실리카 중형다공성 분자체의 기공내에 탄수화물 수용액과 산의 혼합물 또는 탄소고분자의 전구체를 흡착, 건조 및 중합시키고, 열처리시킨 다음, 중형다공성 분자체를 제거하여 제조된다. 본 발명의 탄소 분자체는 수소흡착효과와 환원 반응에 대한 활성도가 우수하므로, 유기물들의 흡착제, 센서, 전극물질, 연료전지 및 수소저장 물질 등의 개발에 널리 활용될 수 있을 것이다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

(i) 주형으로 사용된 실리카 중형다공성 분자체의 기공내에 탄수화물 수용액과 산의 혼합물 또는 탄소고분자의 전구체를 흡착시키고, 건조 및 중합시키는 공정;

(ii) 전기 기공내에 중합된 물질을 포함하는 중형다공성 분자체를 진공 또는 무산소하에 400 내지 1400℃로 가열하여, 기공내의 물질을 열분해시키는 공정; 및,

(iii) 가열된 중형다공성 분자체를 불소산 또는 수산화나트륨 수용액과 반응시켜, 주형부분을 제거하고, 탄소 분자체를 수득하는 공정을 포함하는, 탄소 분자체의 제조방법.

【청구항 2】

제 1항에 있어서,

실리카 중형다공성 분자체 물질은 SBA-15 또는 SBA-3인 것을

특징으로 하는

탄소 분자체의 제조방법.

【청구항 3】

제 1항에 있어서,

탄수화물은 수크로스, 크실로스 또는 글루코스인 것을 특징으로 하는
탄소 분자체의 제조방법.

【청구항 4】

제 1항에 있어서,
산은 황산, 염산, 질산, 술폰산 또는 그들의 유도체인 것을
특징으로 하는
탄소 분자체의 제조방법.

【청구항 5】

제 1항에 있어서,
탄소고분자의 전구체는 퓨퓨릴 알콜(furfuryl alcohol),
아닐린(aniline), 아세틸렌(acetylene) 또는 프로필렌(propylene)인
것을 특징으로 하는
탄소 분자체의 제조방법.

【청구항 6】

제 1항의 방법으로 제조되며, 탄소로 이루어진 나노선들이 육방형으로 균일
하게 분포되어 있고, 한 종류의 직경을 가지는 메조포어를 가지며

BET(Brunauer-Emmett-Teller) 흡착 면적이 $1,520\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 기공 부피가 1.3cm^3 인
막대 형태의 탄소 분자체 CMK-3.

【청구항 7】

제 1항의 방법으로 제조되며, 탄소에 이루어진 나노튜브들이 육방형으로 균
일하게 분포되어 있고, 두 종류의 직경을 가지는 메조포어를 가지며
BET(Brunauer-Emmett-Teller) 흡착 면적이 $2,050\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 기공 부피가 2.1cm^3 인
탄소 분자체 CMK-5.

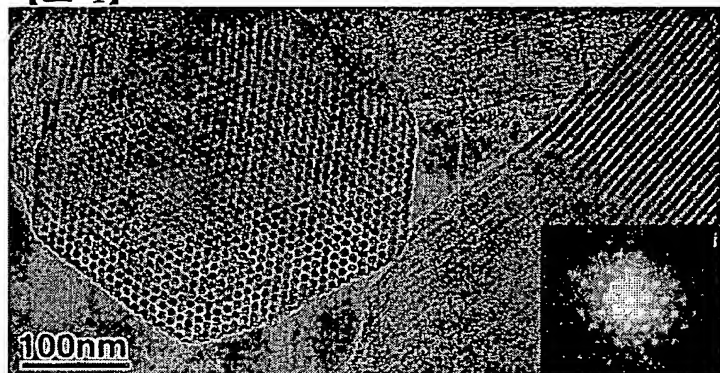


1020010023541

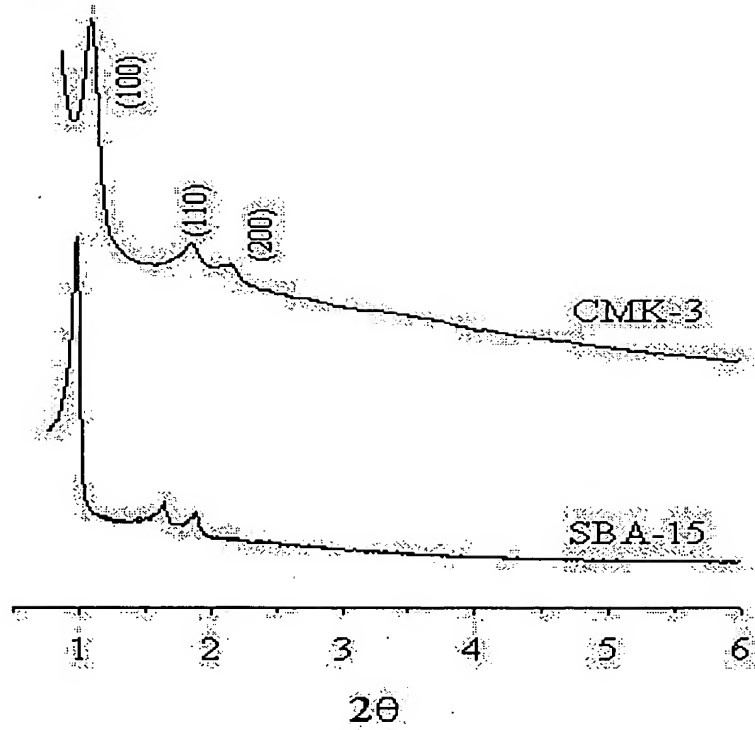
출력 일자: 2001/9/6

【도면】

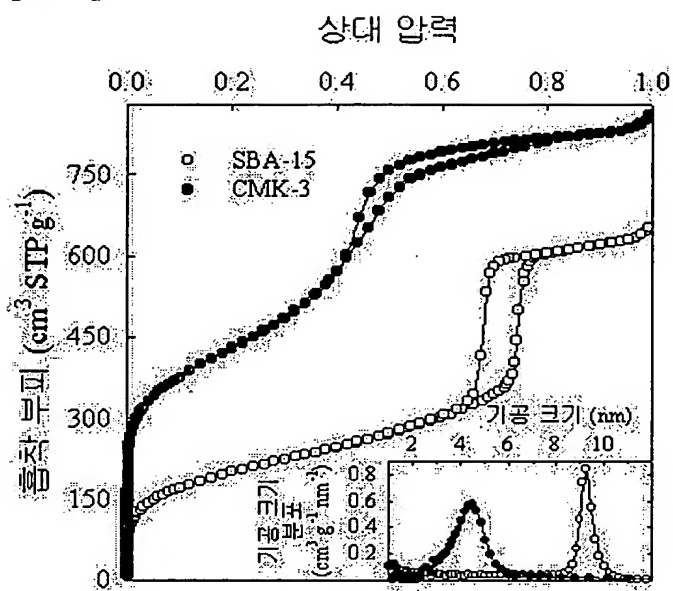
【도 1】



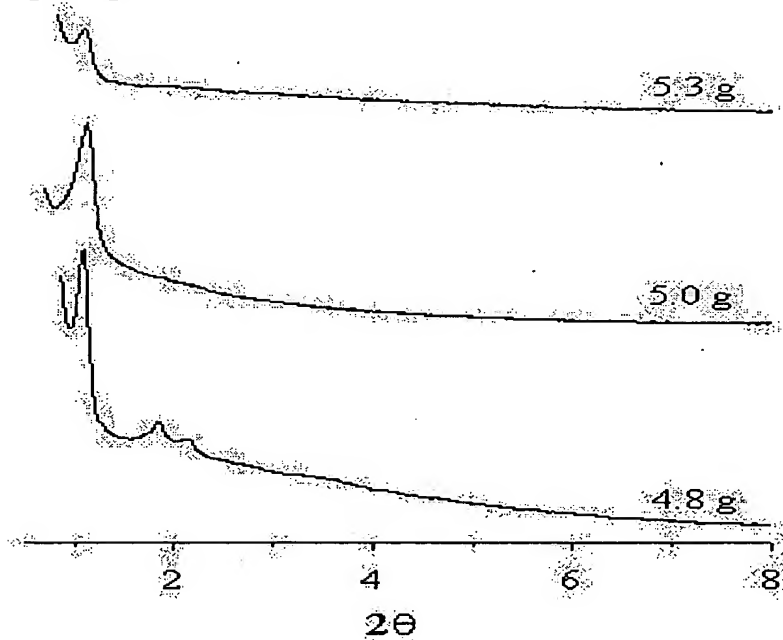
【도 2】



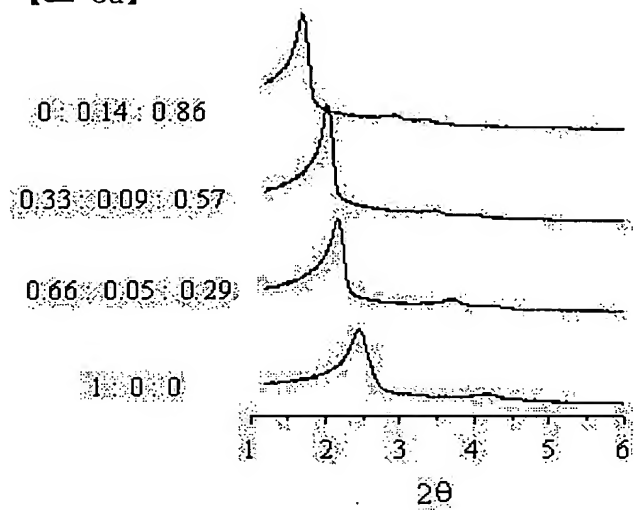
【도 3】



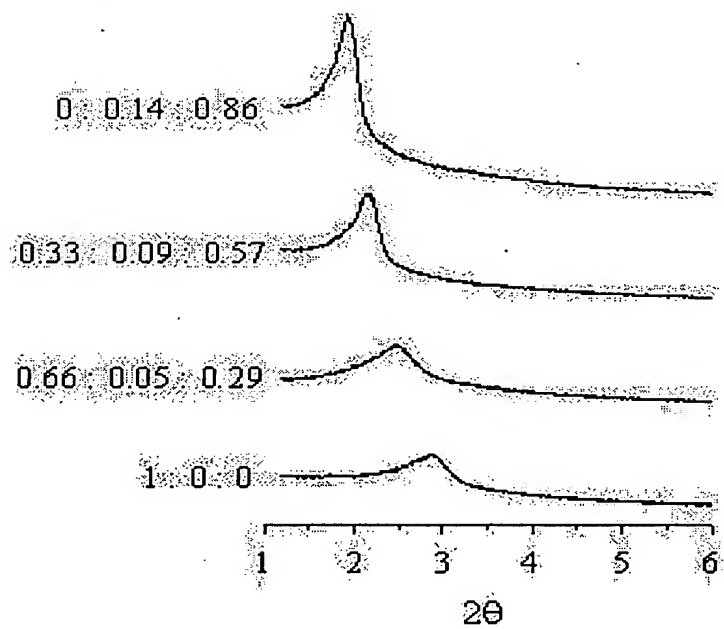
【도 4】



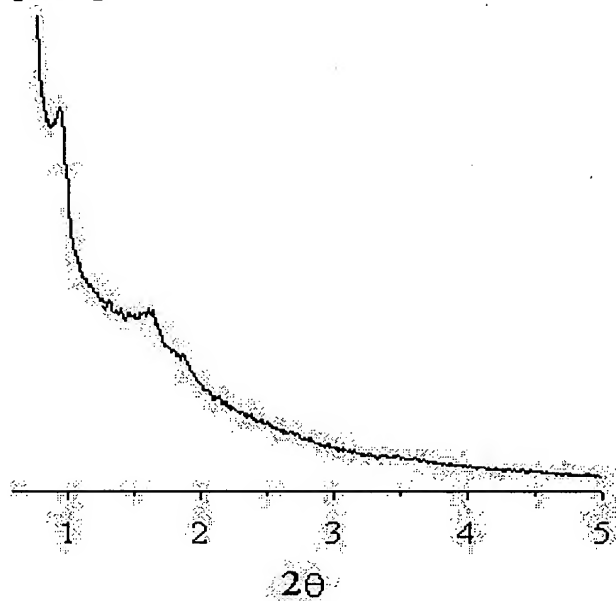
【도 5a】



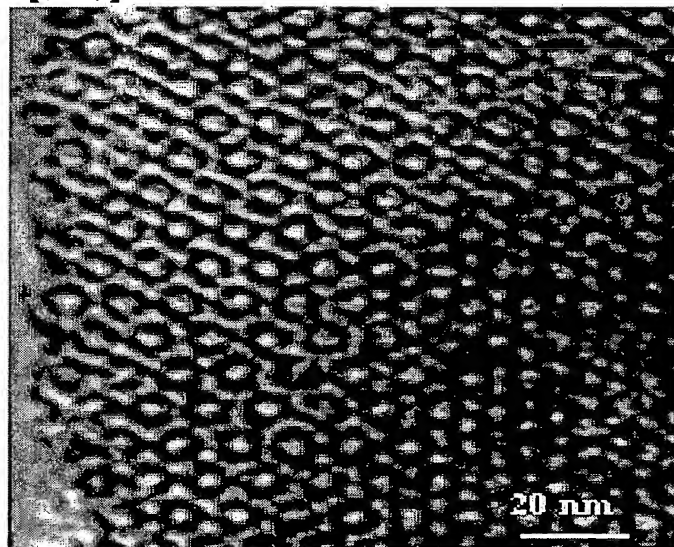
【도 5b】



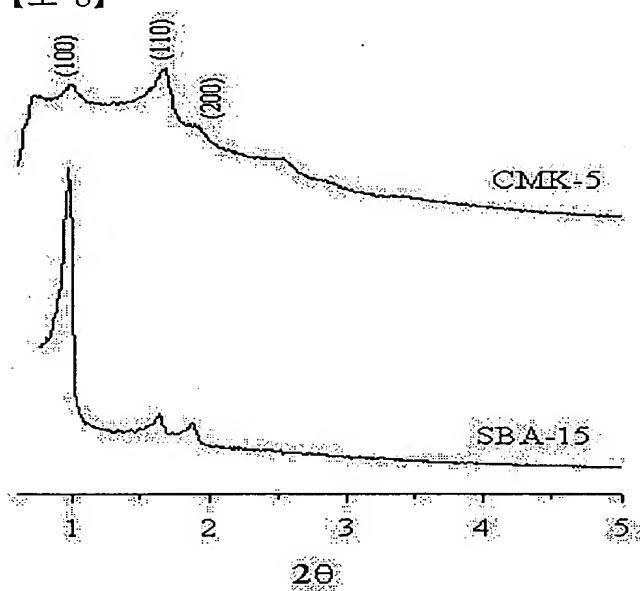
【도 6】



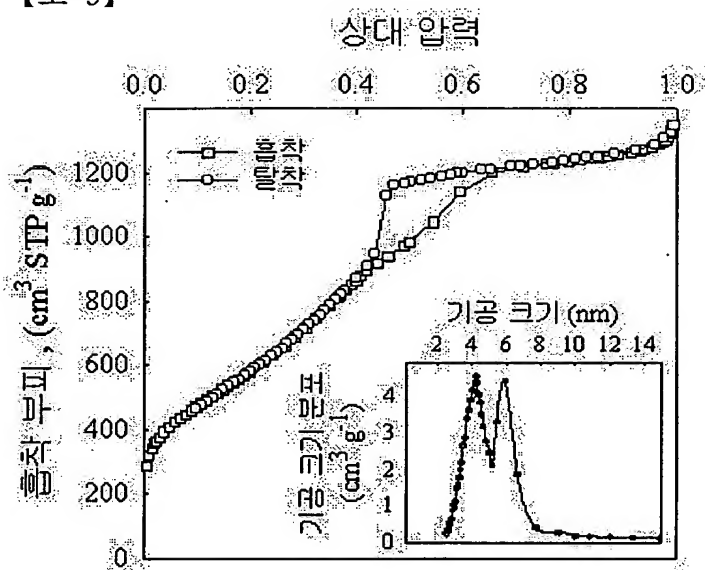
【도 7】



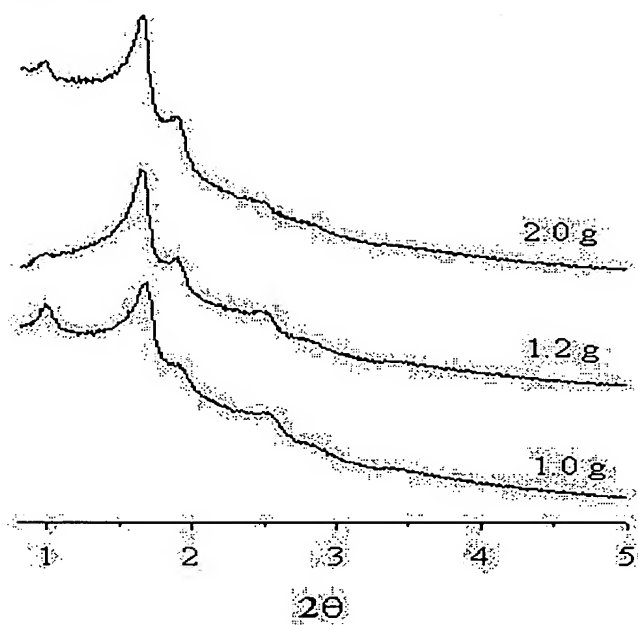
【도 8】



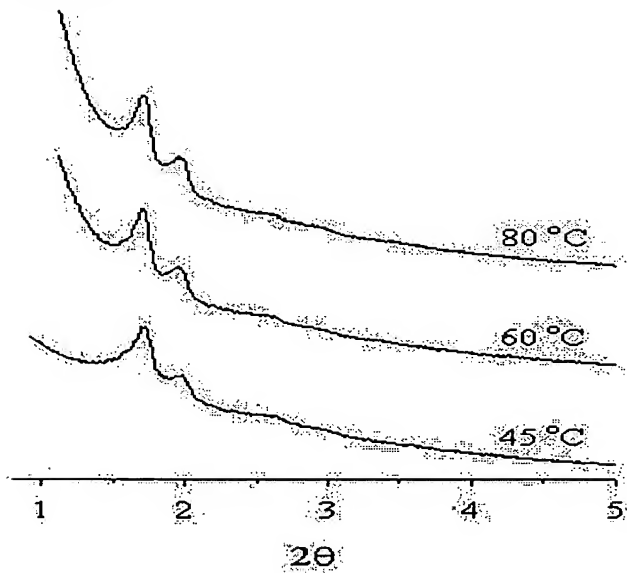
【도 9】



【도 10】



【도 11】



【도 12】

